

УДК 536.46

НАХОЖДЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ ГОРЕНИЯ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДИФфуЗИОННО-ТЕПЛОВОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЛАМЕНИ. СМЕСЬ МЕТАН/ВОЗДУХ/РАЗБАВИТЕЛЬ

К. О. Сабденов

Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, 010008 Астана, Казахстан
sabdenovko@yandex.kz

Предложен метод расчета концентрационных пределов горения с использованием уравнений границ диффузионно-тепловой устойчивости. Ключевым параметром, отвечающим за существование пределов горения, является тепловой эффект сгорания смеси газов. Тепловым эффектом и уравнением границы диффузионно-тепловой устойчивости определяется минимальная температура пламени, ниже которой горение невозможно. Существенное влияние на концентрационные пределы оказывает теплоемкость компонентов смеси, если ее зависимость от температуры сильная. Для верхнего и нижнего концентрационных пределов минимальная температура пламени в общем случае различна и зависит от относительной концентрации и свойств разбавителя. Теоретические методы расчета концентрационных пределов проверены по экспериментальным данным по горению смеси метан/воздух/разбавитель.

Ключевые слова: концентрационные пределы горения, диффузионно-тепловая устойчивость, тепловой эффект смеси газов, минимальная температура пламени.

DOI 10.15372/FGV20160403

ВВЕДЕНИЕ

Существование концентрационных пределов горения к настоящему времени остается нерешенной проблемой физики горения и взрыва. Вместе с тем накопленные к настоящему времени экспериментальные данные [1–10] и теоретические результаты [11, 12] позволяют создать обоснованные представления для объяснения концентрационных пределов.

Известно, что для существования в горючей смеси газов стационарной волны медленного горения (дефлаграции) необходима строгая согласованность трех процессов [2, 11, 12]: протекания химических реакций в относительно узких пространственно-временных интервалах, переноса тепла из зоны химических реакций в холодную область смеси, переноса вещества из холодной области смеси в зону химических реакций. Любые нарушения согласованности этих трех процессов приводят к диффузионно-тепловой неустойчивости, которая является причиной возникновения ячеистых и более сложных структур в пламени [2, 13, 14] или исчезновения горения, например, в случаях отвода тепла из пламени [11,

15, 16], превращения внутренней энергии продуктов горения в кинетическую энергию [17]. К указанной неустойчивости может привести значительное отклонение от единицы стехиометрического отношения ϕ в богатых или бедных смесях, разбавление смеси инертными газами или ингибиторами с относительными концентрациями r_{in} . Однако указанные причины возникновения неустойчивости имеют что-то общее — это изменение температуры пламени вследствие снижения теплового эффекта сгорания смеси Q [18, 19]. Отвод тепла из пламени [11, 15, 16] и переход внутренней энергии газа в кинетическую энергию [17] можно интерпретировать как снижение теплового эффекта.

Возникновение диффузионно-тепловой неустойчивости еще не означает прекращения горения, так как могут возникнуть трехмерные структуры [13, 14]. Но интервалы изменения ϕ и r_{in} , в которых наблюдаются такие структуры, малы, и в первом приближении можно связать наступление концентрационных пределов с возникновением диффузионно-тепловой неустойчивости. Ниже будет показано, что такой подход приводит к появлению в теории предельной температуры пламени $T_{b,min}$, ниже

которой горение невозможно.

Существование предельной температуры хорошо согласуется с современными представлениями, где возможность протекания реакции в газовых смесях характеризуется температурой воспламенения [2, 20]. Феноменологическая теория концентрационных пределов [21] основана на предположении существования температуры $T_{f,\min}$, зависящей от состава смеси. Таким образом, температурный фактор является определяющим при разработке теоретических основ концентрационных пределов горения.

ДИФфуЗИОННО-ТЕПЛОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

Теоретические результаты по исследованию диффузионно-тепловой неустойчивости зависят от принятой модели горения. Сложность химических реакций с большим числом цепей и ветвей [22, 23] порождает сложности при моделировании горения. Стремление получить более точные данные о процессе горения приводит к формулировке громоздких моделей [3–5, 14, 15] с большим числом физико-химических параметров. В результате анализ диффузионно-тепловой неустойчивости сильно усложняется, становится трудно определить параметрические зависимости, задающие границу устойчивого горения. Тем не менее достоинство моделей, детально описывающих химические превращения в пламени, состоит в возможности определить влияние свойств промежуточных продуктов химических реакций на развитие неустойчивости.

Использование простых моделей горения на основе химического уравнения $A \rightarrow B$ (A — горючая смесь, B — продукт горения) позволяет получить точные решения задачи определения условия устойчивости и часто приводит к простым результатам в виде аналитических зависимостей. Например, в исследованиях [24–26] граница устойчивости зависит от двух параметров: числа Льюиса Le и безразмерной энергии активации E/RT_b [26] или $E(T_b - T_0)/RT_b^2$ [24, 25]. Здесь E — эффективная энергия активации химической реакции $A \rightarrow B$, R — универсальная газовая постоянная, T_b , T_0 — температура пламени и начальная температура. Недостаток простых моделей проявляется в использовании эфемерного параметра E , его трудно связать с реальными энергиями активации элементарных химиче-

ских реакций, участвующих в горении. Трудности возрастают, когда во фронте пламени имеются протяженная область с малыми скоростями химических реакций или участки с несгоревшим газом [27, 28].

Несмотря на сильное различие математической и физической формулировок уравнений горения, модели [3–5, 14, 15, 27, 28] и [24–26, 29] дают во многом сходные результаты. В них устойчивость горения сильно зависит от числа Льюиса и температуры пламени (или теплового эффекта) при изменении состава смеси.

На рис. 1 представлены результаты одного из последних исследований диффузионно-тепловой неустойчивости с применением схемы реакции $A \rightarrow B$ [26, 29]. Область устойчивости ограничена двумя границами $Le > 1$, другая — в полупространстве $Le < 1$. Начальное состояние устойчивого горения при адиабатических условиях условно изображается точкой M . Разбавление смеси приводит к изменению числа Льюиса Le , эффективной энергии активации E и температуры пламени $T_b = T_0 + Q/c_p$, где Q — тепловой эффект реакции, c_p — теплоемкость продуктов сгорания при постоянном давлении. Изменение числа Le оказывает заметное влияние на устойчивость горения [5, 9, 10, 14, 28]. Но по закону Аррениуса скорость химической реакции экспоненциально зависит от энергии активации и температуры. Поэтому наиболее сильное влияние на устойчивость горения может оказывать изменение E и T_b . При значительном отклонении стехиометрического отношения ϕ от единицы энергию E и теплоем-

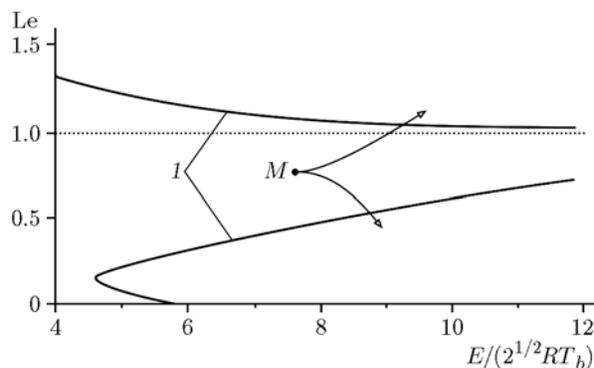


Рис. 1. Границы (кривые 1) области устойчивого горения и возможные пути движения изображающей точки M при потере устойчивости

кость c_p в первом приближении можно считать постоянными [18, 19]. Для ряда смесей стехиометрические отношения на нижнем (ϕ_n) и верхнем (ϕ_h) пределах подчинены приближенному соотношению симметрии $\phi_n\phi_h \approx 1$, которое является следствием существования зависимости теплового эффекта от стехиометрического отношения, $Q(\phi)$ [18, 19].

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РАЗБАВЛЕННОЙ СМЕСИ

Общую химическую реакцию образования продуктов CO_2 и H_2O из горючего CH_4 и окислителя O_2 запишем с использованием стехиометрических коэффициентов $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 2$, $\nu_3 = 2$, $\nu_4 = 1$:



где A_1 — CH_4 , A_2 — O_2 , A_3 — H_2O , A_4 — CO_2 . В этой реакции при образовании одной молекулы вещества A_3 выделяется энергия ε_3 , соответственно ε_4 — энергия образования одной молекулы вещества A_4 . Исходная смесь имеет молекулярную массу μ .

Смесь также характеризуется стехиометрическим отношением

$$\phi = r_1 \nu_2 / (r_2 \nu_1),$$

где r_1 , r_2 — относительные (объемные) концентрации горючего A_1 и окислителя A_2 .

В смеси присутствуют два разбавителя с относительными объемными концентрациями r_{in1} и r_{in2} , они могут быть химически инертными или же обладают ингибирующими свойствами. Таким образом, исходная смесь характеризуется уравнением $r_1 + r_2 + r_{in1} + r_{in2} = 1$.

В случае избыточного содержания горючего A_1 ($\phi > 1$) и без учета влияния ингибиторов число образующихся молекул продуктов A_3 и A_4 соответственно равно

$$N_3 = \frac{\nu_3}{\nu_2} r_2 N, \quad N_4 = \frac{\nu_4}{\nu_2} r_2 N, \quad (2)$$

где N — полное число молекул в смеси. При этом выделившаяся в реакции энергия Σ_1 рассчитывается по уравнению

$$\Sigma_1 = \varepsilon_3 N_3 + \varepsilon_4 N_4 = \left(\varepsilon_3 \frac{\nu_3}{\nu_2} + \varepsilon_4 \frac{\nu_4}{\nu_2} \right) r_2 N.$$

В случае избыточного содержания окислителя A_2 ($\phi < 1$) имеем аналогичные уравнения:

$$N_3 = \frac{\nu_3}{\nu_1} r_1 N, \quad N_4 = \frac{\nu_4}{\nu_1} r_1 N, \quad (3)$$

$$\Sigma_2 = \varepsilon_3 N_3 + \varepsilon_4 N_4 = \left(\varepsilon_3 \frac{\nu_3}{\nu_1} + \varepsilon_4 \frac{\nu_4}{\nu_1} \right) r_1 N.$$

Химическое превращение смеси горючего с окислителем в продукты реакции идет по цепному механизму [2, 22, 23]. Точные модели такого химического превращения приводят к слишком сложным расчетам по сравнению с простыми кинетическими механизмами. В рамках аналитической теории, представленной в этой статье, использование таких моделей затруднительно.

Простая модель горения метана [16] состоит из 19 элементарных химических реакций, в числе которых четыре элементарные реакции образования молекулы воды и одна реакция образования молекулы углекислого газа. Количество же цепей может быть значительно больше. Пусть $n_{3,1}$ и $n_{3,2}$ — числа уничтожаемых цепей образования продукта A_3 под действием первого и второго разбавителей. Числа $n_{4,1}$ и $n_{4,2}$ имеют такой же смысл по отношению к продукту A_4 . Новые параметры $n_{3,1}$, $n_{3,2}$, $n_{4,1}$ и $n_{4,2}$ полагаются пропорциональными числам молекул разбавителей в смеси N_{in1} и N_{in2} :

$$n_{3,1} = K_{3,1} N_{in1}, \quad n_{3,2} = K_{3,2} N_{in2},$$

$$n_{4,1} = K_{4,1} N_{in1}, \quad n_{4,2} = K_{4,2} N_{in2}.$$

Константы $K_{3,1}$, $K_{4,1}$ имеют смысл средних чисел молекул продуктов A_3 и A_4 , не образующихся за счет действия одной молекулы первого ингибитора. Аналогичный смысл имеют две другие константы: одна молекула второго ингибитора препятствует синтезу $K_{3,2}$ молекул вещества A_3 и $K_{4,2}$ молекул вещества A_4 .

Учет влияния разбавителей изменяет вид уравнений для расчета синтезируемых молекул продуктов. Если горючее находится в избытке, то

$$\begin{aligned} N_3 &= \frac{\nu_3}{\nu_2} r_2 N - n_{3,1} - n_{3,2} = \\ &= \frac{\nu_3}{\nu_2} r_2 N - K_{3,1} N_{in1} - K_{3,2} N_{in2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_4 &= \frac{\nu_4}{\nu_2} r_2 N - n_{4,1} - n_{4,2} = \\ &= \frac{\nu_4}{\nu_2} r_2 N - K_{4,1} N_{in1} - K_{4,2} N_{in2}. \end{aligned}$$

Соответственно изменится и энергия Σ_1 :

$$\Sigma_1 = \left(\varepsilon_3 \frac{\nu_3}{\nu_2} + \varepsilon_4 \frac{\nu_4}{\nu_2} \right) r_2 N - (\varepsilon_3 K_{3,1} + \varepsilon_4 K_{4,1}) N_{in1} - (\varepsilon_3 K_{3,2} + \varepsilon_4 K_{4,2}) N_{in2}. \quad (4)$$

Если окислитель находится в избытке, то для выделившейся энергии Σ_2 справедливо уравнение

$$\Sigma_2 = \left(\varepsilon_3 \frac{\nu_3}{\nu_1} + \varepsilon_4 \frac{\nu_4}{\nu_1} \right) r_1 N - (\varepsilon_3 K_{3,1} + \varepsilon_4 K_{4,1}) N_{in1} - (\varepsilon_3 K_{3,2} + \varepsilon_4 K_{4,2}) N_{in2}. \quad (5)$$

Рассматривая 1 моль смеси, в уравнениях (4) и (5) полагаем $N = N_A$, где N_A — число Авогадро. Тогда для удельных тепловых эффектов при избытке горючего Q_1 и избытке окислителя Q_2 получаем

$$Q_1 = \frac{\Sigma_1}{\mu} = \left(\varepsilon_3 \frac{\nu_3}{\nu_2} + \varepsilon_4 \frac{\nu_4}{\nu_2} \right) r_2 \frac{N_A}{\mu} - \Delta Q,$$

$$Q_2 = \frac{\Sigma_2}{\mu} = \left(\varepsilon_3 \frac{\nu_3}{\nu_1} + \varepsilon_4 \frac{\nu_4}{\nu_1} \right) r_1 \frac{N_A}{\mu} - \Delta Q,$$

$$\Delta Q = (\varepsilon_3 K_{3,1} + \varepsilon_4 K_{4,1}) r_{in1} \frac{N_A}{\mu} + (\varepsilon_3 K_{3,2} + \varepsilon_4 K_{4,2}) r_{in2} \frac{N_A}{\mu}.$$

Перейдем в Q_1 и Q_2 от зависимостей от r_1 и r_2 к зависимости от стехиометрического отношения. Исключив из уравнений

$$r_1 + r_2 + r_{in1} + r_{in2} = 1, \quad \phi = r_1 \nu_2 / (r_2 \nu_1) \quad (6)$$

переменную r_2 , запишем

$$r_1 = \frac{(1 - r_{in1} - r_{in2})\phi}{\phi + \nu_2/\nu_1}. \quad (7)$$

Используя эту формулу в первом уравнении (6), находим

$$r_2 = \frac{1 - r_{in1} - r_{in2}}{\phi \nu_1 / \nu_2 + 1}. \quad (8)$$

После подстановки r_1 и r_2 из уравнений (7), (8) в формулы для Q_1 и Q_2 и введения

общего обозначения Q для теплового эффекта приходим к окончательному результату:

$$Q = \begin{cases} Q_* \left[\frac{(\nu_1 + \nu_2)\phi}{\phi \nu_1 + \nu_2} - \psi \right], & \phi \leq 1, \\ Q_* \left[\frac{\nu_1 + \nu_2}{\phi \nu_1 + \nu_2} - \psi \right], & \phi \geq 1, \end{cases} \quad (9)$$

где

$$Q_* = \frac{\varepsilon_3 \nu_3 + \varepsilon_4 \nu_4}{\nu_1 + \nu_2} \frac{N_A}{\mu} (1 - r_{in1} - r_{in2}),$$

$$\mu = r_1 \mu_1 + r_2 \mu_2 + r_{in1} \mu_{in1} + r_{in2} \mu_{in2},$$

$$\psi = \frac{\Delta Q}{Q_*} = (\nu_1 + \nu_2) \times$$

$$\times \frac{(\nu_3 K_{3,1} + \nu_4 K_{4,1}) r_{in1} + (\nu_3 K_{3,2} + \nu_4 K_{4,2}) r_{in2}}{(\varepsilon_3 \nu_3 + \varepsilon_4 \nu_4) (1 - r_{in1} - r_{in2})}.$$

Здесь μ_1 и μ_2 — молекулярные массы горючего A_1 и окислителя A_2 , μ_{in1} и μ_{in2} — молекулярные массы первого и второго разбавителей.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ

Границы [26, 29] области устойчивого горения (см. рис. 1) при больших значениях числа Зельдовича $Ze = E/(\sqrt{2}RT_b) > 7$ могут быть аппроксимированы формулами

$$Le > 1: Le = 1 + \frac{1}{Ze}, \quad Le < 1: Le = 1 - \frac{4.5}{Ze}.$$

Рассмотрим случай $Le < 1$. Горючая смесь имеет начальную температуру T_0 . При сгорании неразбавленной смеси с тепловым эффектом Q достигается (условия адиабатические) температура пламени $T_b = T_0 + Q/c_p$.

При разбавлении смеси химически инертными веществами либо ингибиторами или при отклонении смеси от стехиометрического состава на границе устойчивости тепловой эффект Q принимает минимально возможное значение Q_{\min} , при котором еще может существовать пламя. Это означает, что температура пламени тоже достигает минимального значения: $T_b = T_{b,\min}$. Тогда уравнение границы устойчивого горения с учетом определения числа Зельдовича запишем в виде

$$T_{b,\min} = T_0 + Q_{\min}/c_p, \quad (10)$$

где

$$T_{b,\min} = \frac{(1 - \text{Le})E}{4.5\sqrt{2}R}.$$

При отсутствии точных данных о Le и E можно в качестве экспериментально определяемого параметра принять температуру $T_{b,\min}$, которая, в отличие от Le и E , относительно легко находится прямыми измерениями.

Условия устойчивости [26, 29] найдены на основе простейших моделей горения, в которых не конкретизируется состав смеси. В опытах же смеси имеют сложный состав, могут быть обогащены или обеднены горючим компонентом, разбавлены химически инертным газом или ингибитором. Это может привести к заметному изменению Le и E . Следовательно, может меняться и $T_{b,\min}$. Поэтому при нахождении нижнего и верхнего концентрационных пределов необходимо пользоваться двумя температурами $T_{b,\min 1}$ и $T_{b,\min 2}$, соответственно для нижнего и верхнего пределов.

Найдем уравнения для расчета нижнего концентрационного предела ϕ_n и концентрации горючего на нем r_{1n} . Для этого используем в (10) формулу для теплового эффекта при $\phi \leq 1$:

$$T_{b,\min 1} = T_0 + \frac{Q_*}{c_p} \left[\frac{(\nu_1 + \nu_2)\phi_n}{\phi_n\nu_1 + \nu_2} - \psi \right].$$

Отсюда

$$\phi_n = \frac{\nu_2}{\nu_1} \times \frac{c_p(T_{b,\min 1} - T_0)/Q_* + \psi}{1 + \nu_2/\nu_1 - [c_p(T_{b,\min 1} - T_0)/Q_* + \psi]}. \quad (11)$$

Концентрация горючего на нижнем пределе r_{1n} находится из (7):

$$r_{1n} = \frac{(1 - r_{in1} - r_{in2})\phi_n}{\phi_n + \nu_2/\nu_1}. \quad (12)$$

Уравнения для расчета верхнего концентрационного предела ϕ_h и концентрации горючего на нем r_{1h} находятся из базовых уравнений (10) и (9), где используется представление теплового эффекта при $\phi \geq 1$:

$$T_{b,\min 2} = T_0 + \frac{Q_*}{c_p} \left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{\phi_h\nu_1 + \nu_2} - \psi \right).$$

Отсюда следует

$$\phi_h = \frac{1 + \nu_2/\nu_1}{c_p(T_{b,\min 2} - T_0)/Q_* + \psi} - \frac{\nu_2}{\nu_1}. \quad (13)$$

Для концентрации горючего на верхнем пределе r_{1h} находим

$$r_{1h} = \frac{(1 - r_{in1} - r_{in2})\phi_h}{\phi_h + \nu_2/\nu_1}. \quad (14)$$

Уравнения (11)–(14) являются основными для расчета концентрационных пределов горения. В них не учитывается возможность образования свободного углерода и угарного газа при низкой температуре пламени. Для учета неполного сгорания метана необходимо более точное уравнение вместо (1). Поэтому уравнения (11)–(14) можно принять в качестве первого приближения.

Наиболее полные экспериментальные данные по концентрационным пределам смесей на основе углеводородных топлив приведены в обзоре [1]. Поэтому ниже уравнения даны в форме, удобной для сравнения теоретических результатов с опытными данными [1].

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ

Рассмотрим случай избыточности горючего в смеси ($\phi > 1$). Число молекул продуктов A_3 и A_4 при любом $\phi > 1$ задается уравнениями (2). Число молекул горючего A_1 в продуктах горения

$$N_1'' = \left(1 - \frac{1}{\phi}\right)r_1N.$$

С учетом этого значения и уравнений (2) полное число молекул в продуктах горения определяется по формуле

$$N_{pr} = N_{in1} + N_{in2} + \left(1 - \frac{1}{\phi}\right)r_1N + \frac{\nu_3 + \nu_4}{\nu_2}r_2N.$$

Относительные концентрации $r_{in1} = N_{in1}/N$ и $r_{in2} = N_{in2}/N$, поэтому можно записать

$$N_{pr} = N \left[r_{in1} + r_{in2} + \left(1 - \frac{1}{\phi}\right)r_1 + \frac{\nu_3 + \nu_4}{\nu_2}r_2 \right].$$

Сделав здесь замену согласно равенству $r_2 = \nu_2 r_{1h} / (\nu_1 \phi)$, получаем

$$N_{pr} = NR_{bur},$$

$$R_{bur} = r_{in1} + r_{in2} + \left(1 - \frac{1}{\phi} + \frac{\nu_3 + \nu_4}{\nu_1 \phi}\right)r_1. \quad (15)$$

Относительные концентрации первого и второго разбавителей (если они не претерпевают химического превращения) в продуктах горения теперь определяются следующими уравнениями:

$$r'_{in1} = \frac{N_{in1}}{N_{pr}} = \frac{r_{in1}}{R_{bur}}, \quad r'_{in2} = \frac{N_{in2}}{N_{pr}} = \frac{r_{in2}}{R_{bur}}. \quad (16)$$

Концентрация r'_1 остатка горючего в продуктах горения, концентрации r_3 и r_4 веществ A_3 и A_4 рассчитываются по уравнениям

$$\begin{aligned} r'_1 &= \frac{N''_1}{N_{pr}} = \frac{(1 - 1/\phi)r_1}{R_{bur}}, \\ r_3 &= \frac{N_3}{N_{pr}} = \frac{\nu_3}{\nu_1\phi} \frac{r_1}{R_{bur}}, \\ r_4 &= \frac{N_4}{N_{pr}} = \frac{\nu_4}{\nu_1\phi} \frac{r_1}{R_{bur}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Уравнения (16), (17) применяются для расчета верхнего концентрационного предела. Поэтому в них и в определении R_{bur} (15) необходимо сделать замены $\phi \rightarrow \phi_h$, $r_1 \rightarrow r_{1h}$.

Найдем уравнения для расчета концентрации компонентов продуктов горения при избытке окислителя в смеси ($\phi < 1$). В этом случае число молекул продуктов A_3 и A_4 при любом $\phi < 1$ подсчитывается по уравнениям (3). Остаток числа молекул окислителя A_2 в продуктах горения

$$N''_2 = (1 - \phi)r_2N = \left(\frac{1}{\phi} - 1\right) \frac{\nu_2}{\nu_1} r_1N.$$

Далее несложно найти, что

$$N_{pr} = NR_{ox},$$

$$\begin{aligned} R_{ox} &= r_{in1} + r_{in2} + \\ &+ \left(\frac{1}{\phi} - 1\right) \frac{\nu_2}{\nu_1} r_1 + \frac{\nu_3 + \nu_4}{\nu_1} r_1. \end{aligned} \quad (18)$$

В итоге для концентраций компонентов получаем уравнения

$$r'_{in1} = \frac{N_{in1}}{N_{pr}} = \frac{r_{in1}}{R_{ox}}, \quad r'_{in2} = \frac{N_{in2}}{N_{pr}} = \frac{r_{in2}}{R_{ox}}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} r'_2 &= \frac{\nu_2}{\nu_1} \left(\frac{1}{\phi} - 1\right) \frac{r_1}{R_{ox}}, \quad r_3 = \frac{\nu_3}{\nu_1} \frac{r_1}{R_{ox}}, \\ r_4 &= \frac{\nu_4}{\nu_1} \frac{r_1}{R_{ox}}. \end{aligned} \quad (20)$$

Уравнения (19), (20) применяются для расчета верхнего концентрационного предела. Поэтому в них и в определении R_{ox} (18) необходимо сделать замены $\phi \rightarrow \phi_n$, $r_1 \rightarrow r_{1n}$.

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ

Теплоемкость продуктов горения c_p в уравнениях (11) и (13) принимает различные значения при поиске верхнего и нижнего концентрационных пределов. Для расчета c_p применяются известные уравнения термодинамики [30]. В частности, на верхнем пределе состав продуктов горения характеризуется концентрациями r'_{in1} , r'_{in2} , r'_1 , r_3 , r_4 . Тогда теплоемкость находится по уравнению

$$\begin{aligned} c_p &= g_1c_{p1} + g'_{in1}c_{p,in1} + \\ &+ g'_{in2}c_{p,in2} + g_3c_{p3} + g_4c_{p4}, \end{aligned} \quad (21)$$

где $c_{p,in1}$, $c_{p,in2}$ — теплоемкости при постоянном давлении первого и второго разбавителей, c_{p1} , c_{p3} , c_{p4} — теплоемкости горючего A_1 , веществ A_3 (вода) и A_4 (углекислый газ). Относительные массовые концентрации горючего g_1 , разбавителей g'_{in1} , g'_{in2} в продуктах горения и продуктов реакции g_3 , g_4 рассчитываются по формулам

$$g_1 = \frac{\mu_1}{\mu_{pr}} r'_1, \quad g'_{in1} = \frac{\mu_{in1}}{\mu_{pr}} r'_{in1}, \quad (22)$$

$$g'_{in2} = \frac{\mu_{in2}}{\mu_{pr}} r'_{in2}, \quad g_3 = \frac{\mu_3}{\mu_{pr}} r_3, \quad g_4 = \frac{\mu_4}{\mu_{pr}} r_4.$$

Молекулярная масса продуктов горения

$$\begin{aligned} \mu_{pr} &= \mu_1 r'_1 + \mu_{in1} r'_{in1} + \\ &+ \mu_{in2} r'_{in2} + \mu_3 r_3 + \mu_4 r_4. \end{aligned} \quad (23)$$

На нижнем пределе состав продуктов горения характеризуется концентрациями r'_{in1} , r'_{in2} , r'_2 , r_3 , r_4 . Соответственно теплоемкость находится по уравнению

$$\begin{aligned} c_p &= g_2c_{p2} + g'_{in1}c_{p,in1} + \\ &+ g'_{in2}c_{p,in2} + g_3c_{p3} + g_4c_{p4}. \end{aligned} \quad (24)$$

Относительные массовые концентрации окислителя g_2 , разбавителей g'_{in1} , g'_{in2} в продуктах горения и продуктов реакции g_3 , g_4 рассчитываются по формулам

$$\begin{aligned} g_2 &= \frac{\mu_2}{\mu_{pr}} r'_2, \quad g'_{in1} = \frac{\mu_{in1}}{\mu_{pr}} r'_{in1}, \quad g'_{in2} = \frac{\mu_{in2}}{\mu_{pr}} r'_{in2}, \\ g_3 &= \frac{\mu_3}{\mu_{pr}} r_3, \quad g_4 = \frac{\mu_4}{\mu_{pr}} r_4; \end{aligned} \quad (25)$$

Приближенные формулы для расчета зависимости теплоемкости газа от температуры (давление $p = 1$ бар) и области их применимости

Газ	Аппроксимационная формула c_p , кДж/(кг·К)	Температура, К	Максимальная относительная ошибка, %
O ₂	$c_p = 1.0697 + 0.9 \cdot 10^{-4}(T - 873)$	873 ÷ 2873	1.6
N ₂	$c_p = 1.1401 + 1.1 \cdot 10^{-4}(T - 873)$	873 ÷ 2873	3.0
CH ₄	$c_p = 2.2526 + 0.8 \cdot 10^{-2}(T - 298)^{0.8}$	298 ÷ 2073	2.4
CO ₂	$c_p = 0.8274 + 0.7 \cdot 10^{-2}(T - 273)^{0.6}$	273 ÷ 1873	2.7

$$\mu_{pr} = \mu_2 r_2' + \mu_{in1} r_{in1}' + \mu_{in2} r_{in2}' + \mu_3 r_3 + \mu_4 r_4.$$

Экспериментальные данные [1] по концентрационным пределам приводятся с параметрами r_{air} , r_1 и r_{dil} — относительные (объемные) концентрации воздуха, горючего и одного из разбавителей (He, H₂O, CO₂, N₂ и др.),

$$r_{air} + r_1 + r_{dil} = 1. \quad (26)$$

Концентрация азота в воздухе составляет $r_{N_2} \approx 0.79$, концентрация кислорода — $r_{O_2} \approx 0.21$. В этом случае концентрации r_2 , r_{in1} , r_{in2} необходимо определить как функции переменных r_{air} , r_1 , r_{dil} , r_{N_2} , r_{O_2} .

Очевидно, $r_{in2} = r_{dil}$. Азот, содержащийся в воздухе, полагаем первым разбавителем. Общее число молекул в смеси N , из них число молекул воздуха $N_{air} = N_{N_2} + N_{O_2}$, где N_{N_2} и N_{O_2} — числа молекул азота и кислорода. Тогда

$$\begin{aligned} r_{air} &= \frac{N_{air}}{N} = \frac{N_{O_2}}{N} + \frac{N_{N_2}}{N} \\ &= \frac{N_{O_2}}{N_{air}} \frac{N_{air}}{N} + \frac{N_{N_2}}{N_{air}} \frac{N_{air}}{N} = r_{O_2} r_{air} + r_{N_2} r_{air}. \end{aligned}$$

С учетом этого равенства уравнение (26) принимает вид

$$r_{O_2} r_{air} + r_{N_2} r_{air} + r_1 + r_{dil} = 1.$$

Отсюда и из первого уравнения в (6) видно, что искомые функции следующие:

$$r_2 = r_{O_2} r_{air}, \quad r_{in1} = r_{N_2} r_{air}, \quad r_{in2} = r_{dil}. \quad (27)$$

Приведем итоговые уравнения: расчет нижнего концентрационного предела r_{1n} проводится по уравнениям (11), (12), (18)–(20). Они дополняются уравнениями (24), (25) для вычисления теплоемкости продуктов горения и

уравнением (27) для определения входных параметров r_2, r_{in1}, r_{in2} .

Для расчета верхнего концентрационного предела r_{1h} применяются уравнения (13)–(17), дополненные уравнениями (21)–(23), (27).

Все алгебраические уравнения для нижнего и верхнего концентрационных пределов являются нелинейными относительно неизвестных r_{1n} и r_{1h} . Они решаются методом простых итераций [31].

Теплоемкости гелия и воды слабо зависят от температуры [32, 33] и здесь приняты равными $c_p(\text{He}) = 5.192$ кДж/(кг·К), $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34$ кДж/(кг·К). Экспериментальные данные [32, 33] по остальным газам аппроксимированы формулами (см. таблицу). Эти формулы не гарантируют наилучшую аппроксимацию из всех возможных вариантов, но позволяют оценить влияние теплоемкости на пределы горения.

Энтальпия образования воды в виде газа $\Delta H(\text{H}_2\text{O}) = -242$ кДж/моль, углекислого газа $\Delta H(\text{CO}_2) = -393.5$ кДж/моль [16]. Отсюда заключаем, что $\varepsilon_3 = -\Delta H(\text{H}_2\text{O})/N_A = 4.02 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\varepsilon_4 = -\Delta H(\text{CO}_2)/N_A = 6.54 \cdot 10^{-19}$ Дж.

С учетом диссоциации значения ε_3 и ε_4 необходимо принимать заниженными [2, 11, 34]. Поэтому они уменьшены в 1.36 раза: $\varepsilon_3 = 2.96 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\varepsilon_4 = 4.81 \cdot 10^{-19}$ Дж. Тогда для не разбавленной гелием смеси метана с воздухом стехиометрического состава ($\phi = 1$) получается температура пламени 1978 К, это хорошо согласуется с опытными данными [35], где указана максимальная температура 2000 К.

Минимальные температуры пламени на нижнем и верхнем пределах представлены соответственно в виде

$$T_{b,\min 1} = T_{lim1}(1 - a_1 r_{in2}), \quad (28)$$

$$T_{b,\min 2} = T_{lim2}(1 - b_1 r_{in2} - b_2 r_{in2}^2),$$

где коэффициенты a_1 , b_1 , b_2 подбираются для согласования теоретических результатов с экспериментальными данными, температуры T_{lim1} , T_{lim2} полагаются известными из данных экспериментов по горению неразбавленной смеси. В частности, для смеси метан/воздух $T_{lim1} = 1160$ К, $T_{lim2} = 1753$ К. Такой выбор температуры для верхнего и нижнего пределов горения дает значения $r_{1h} \approx 0.15$, $r_{1n} \approx 0.05$ [1].

Теплоемкости газов O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 рассчитывались по формулам из таблицы, где $T = T_{b,min1}$ на нижнем пределе, $T = T_{b,min2}$ на верхнем пределе.

Для смеси метан/воздух/гелий $a_1 = 0.4$, $b_1 = 0.64$, $b_2 = 0.602$. Константы $K_{3,1} = K_{3,2} = K_{4,1} = 0$, $K_{4,2} = 0.0886$, т. е. допускается слабое ингибирование гелием реакции образования CO_2 . Теоретические результаты и опытные данные для этой смеси представлены на рис. 2,а. На правой границе ($r_{in2} = r_{lim}$) $T_{b,min1} = T_{b,min2} = 926$ К. Другое решение при $K_{4,2} = 0$ получается с коэффициентами $a_1 = -0.34$, $b_1 = 0.452$, $b_2 = 0$. Они приводят к высокой граничной температуре 1354 К, и рассчитанные концентрационные пределы существенно отличаются от экспериментальных данных. Ясно, что на правой границе изменения $r_{in2} = r_{lim} = 0.5$ (рис. 2,а) и $r_{in2} = r_{lim} = 0.3$ (рис. 2,б) должно выполняться равенство $T_{b,min1} = T_{b,min2}$. Поэтому один из коэффициентов a_1 , b_1 , b_2 выражается через остальные, например,

$$b_2 = -\frac{1}{r_{lim}^2} \times \left[\frac{T_{b,min1}}{T_{b,min2}} (1 - a_1 r_{lim}) + b_1 r_{lim} - 1 \right]. \quad (29)$$

Наибольшее отклонение между теоретическими результатами и экспериментальными данными происходит вблизи крайней правой точки $r_{in2} = r_{lim}$, где $r_{1n} = r_{1h}$. Это наблюдается для всех случаев разбавления смеси метан/воздух.

Рассмотрим случай разбавления смеси метан/воздух парами воды, полагаем $\mu_{in2} = 0.018$ кг/моль. Вода является сильным катализатором химической реакции между промежуточным продуктом CO и кислородом [2]. Поэтому ингибирование цепей образования CO_2 молекулами воды маловероятно, и здесь принято $K_{3,1} = K_{3,2} = K_{4,1} = K_{4,2} = 0$. Но наличие избыточного количества молекул воды может

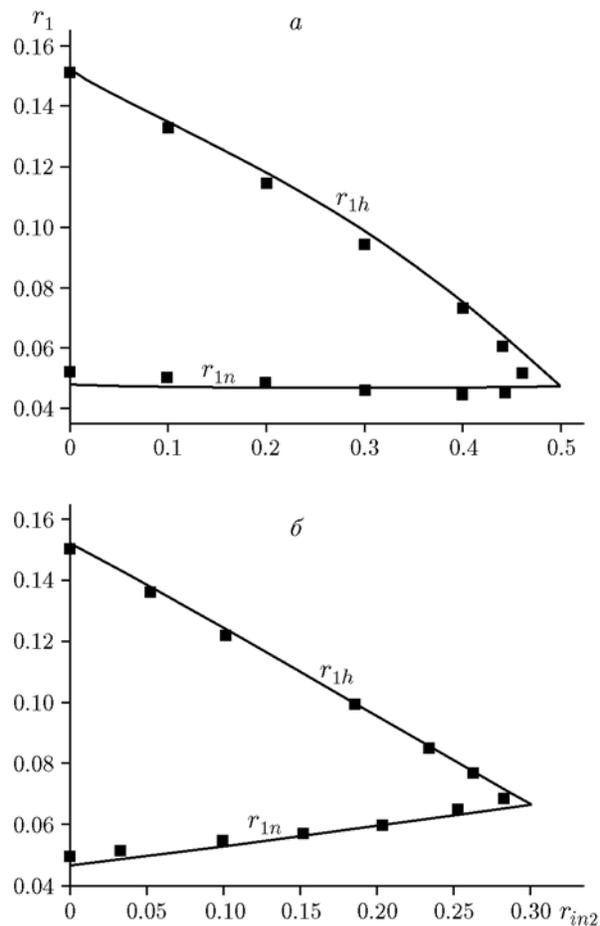


Рис. 2. Концентрационные пределы горения смеси метана с воздухом при разбавлении гелием (а) и парами воды (б) (точки — экспериментальные данные [1])

способствовать возникновению диффузионно-тепловой неустойчивости и привести к прекращению горения. Представленные на рис. 2,б результаты получены со следующими константами $a_1 = -0.7$, $b_1 = 0.69$, $b_2 = 0$. На правой границе $r_{in2} = 0.3$ выполняется равенство $T_{b,min1} = T_{b,min2} = 1404$ К. Можно допустить слабое ингибирование молекулами H_2O и углекислого газа CO_2 , приняв константы уничтожения цепей $K_{3,1}$, $K_{3,2}$, $K_{4,1}$, $K_{4,2}$ отличными от нуля, порядка $10^{-2} \div 10^{-3}$. Но тогда для согласования теоретических и экспериментальных результатов необходимо принять другие числовые данные в функциях $T_{b,min1}(r_{in2})$ и $T_{b,min2}(r_{in2})$.

Рассмотрим случай разбавления смеси метан/воздух ингибиторами C_2F_5H (рис. 3,а) и CHF_3 (рис. 3,б). Температура $T_{lim2} = 1772$ К

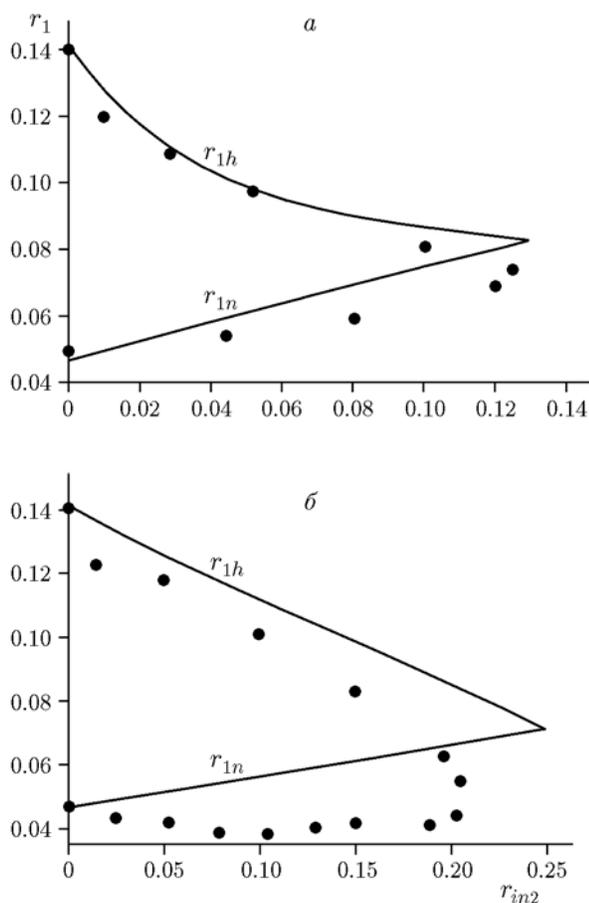


Рис. 3. Концентрационные пределы горения смеси метана с воздухом при разбавлении C_2F_5H (а) и CHF_3 (б) (точки — экспериментальные данные [6])

(тогда $r_{1h} \approx 0.14$ при $r_{in2} = 0$ [6]). Из-за отсутствия данных теплоемкости этих ингибиторов полагались равными $c_p(C_2F_5H) = 1340$ и $c_p(CHF_3) = 1122$ Дж/(кг·К) (примерно такие теплоемкости имеют фреоны [32]).

При разбавлении ингибитором C_2F_5H коэффициенты $a_1 = 0.5$, $b_1 = 3.35$, $b_2 = -2.815$; константы $K_{3,1} = K_{4,1} = K_{3,2} = 0$, $K_{4,2} = 0.35$. Температуры на правой границе $r_{in2} = 0.13$ равны $T_{b,min1} = T_{b,min2} = 1080$ К. Соответственно при разбавлении ингибитором CHF_3 $a_1 = -0.2$, $b_1 = 1.6$, $b_2 = -0.963$; $K_{3,1} = K_{4,1} = K_{3,2} = 0$, $K_{4,2} = 0.046$. Минимальные температуры при $r_{in2} = 0.25$ равны $T_{b,min1} = T_{b,min2} = 1219$ К. Из результатов на рис. 3 видно, что на значения числовых коэффициентов a_1 , b_1 , b_2 сильное влияние оказывают молекулярная масса и теплоемкость разбавителя. Ингибитор C_2F_5H с константой уничтожения, в 7.22 ра-

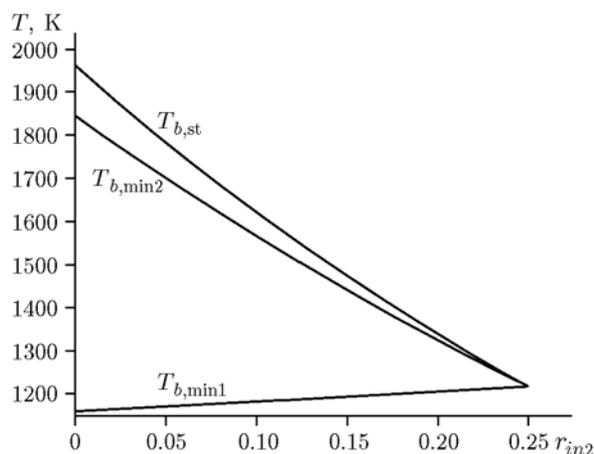


Рис. 4. Функции $T_{b,st}(r_{in2})$, $T_{b,min1}(r_{in2})$ и $T_{b,min2}(r_{in2})$ для смеси метан/воздух/ CHF_3

за большей, оказался более эффективным, чем CHF_3 .

Была рассчитана также и температура пламени при стехиометрическом составе $T_{b,st}$, когда $\phi = 1$. Зависимости температур $T_{b,st}$, $T_{b,min1}$ и $T_{b,min2}$ от концентрации разбавителя r_{in2} для смеси метан/воздух/ CHF_3 приведены на рис. 4.

Аналогичная картина получается для всех рассмотренных выше составов. Теоретические результаты на рис. 3 сильно отличаются от данных экспериментов. Обнаружено, что можно добиться «очень хорошего совпадения» теории с экспериментом, если не накладывать условие $T_{b,min1} = T_{b,min2}$ в крайней правой точке определения $r_{in2} = r_{lim}$. Но такие результаты не имеют физического смысла.

Проведение расчетов с постоянными теплоемкостями газов O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 практически не отражается на концентрационных пределах при разбавлении He и H_2O . При этом меняются значения коэффициентов a_1 , b_1 , b_2 , а также константа $K_{4,2}$. Но пределы горения остаются практически такими же, как на рис. 2. Заметно худшие результаты получаются для случаев разбавления ингибиторами C_2F_5H и CHF_3 . Здесь тоже меняются параметры a_1 , b_1 , b_2 , $K_{4,2}$. Если в предположении постоянных теплоемкостей удастся согласовать теоретические и экспериментальные результаты с максимальной относительной ошибкой около $20 \div 25\%$, то при учете переменности теплоемкостей ошибка возрастает до $50 \div 60\%$. Это необязательно связано с

недостатком метода расчета. Возможно, ингибиторы позволяют образоваться промежуточным продуктам реакции С и СО, но не дают синтезироваться СО₂. Тогда уравнение (1) и полученные выше на его основе расчетные уравнения неприменимы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее высказывались различные мнения о природе концентрационных пределов горения [2, 6–8, 11, 12, 16, 19, 22, 23]. К настоящему времени сформировалось два основных представления — тепловое и кинетическое. Тепловой механизм [2, 11, 12, 16, 19] связывает возникновение концентрационных пределов с потерей тепла из зоны пламени, кинетический механизм [6–8, 22, 23] — с обрывом цепей химических реакций. В представленной выше теории эти два механизма объединяются в общую физическую картину. Содержащие фтор ингибиторы С₂Ф₅Н, СНФ₃ и другие на основе брома являются высокотоксичными веществами. Сильное влияние на концентрационные пределы теплоемкости смеси указывает на возможность использования в качестве ингибиторов химически стойких и нетоксичных веществ с большой теплоемкостью, особенно при высокой температуре.

Широко известное уравнение Ле Шателье [35] и его усовершенствованные формы [27, 28] позволяют рассчитывать концентрационные пределы смесей по заранее известным (из экспериментов) пределам каждого горючего компонента. Но нахождение верхних и нижних концентрационных пределов смесей, содержащих только одно вещество с окислителем, остается неопределенным.

Изложенный выше метод позволяет находить приближенно пределы для таких смесей, в том числе при содержании в смеси ингибиторов. Условия потери диффузионно-тепловой устойчивости пламени, принятые в качестве условия достижения концентрационного предела, приводят к понятию минимальной температуры пламени, ниже которой горение невозможно. Эта температура различна для верхнего и нижнего пределов и может зависеть от концентрации разбавителя в смеси и ее природы. Но остается нерешенной проблема нахождения теоретических зависимостей $T_{b,\min 1}(r_{in2})$, $T_{b,\min 2}(r_{in2})$ и их строгого объяснения на основе современных представлений о кинетике химических реакций в волне горения.

Отсюда видно, что анализ горения сложных смесей на основе простой кинетики химических реакций дает достаточно много возможностей для построения простых схем и методов определения концентрационных пределов.

Практическое применение приведенных выше уравнений встречается со сложностью установления зависимостей $T_{b,\min 1}(r_{in2})$, $T_{b,\min 2}(r_{in2})$. Эти температуры являются входными параметрами при расчете пределов горения и должны быть известны заранее. В работах [1, 6] данных по температуре пламени нет. Поэтому выше они подбирались для согласования теоретических результатов с экспериментальными данными.

Рассмотрим вопрос практического применения полученных результатов к смесям с неизвестными пределами горения. Уравнение реакции вида (1), а также константы $K_{3,1}$, $K_{4,1}$, $K_{3,2}$, $K_{4,2}$ и энергии ε_3 и ε_4 полагаются известными.

Для широкого класса смесей можно ограничиться функциями вида (28), которые содержат шесть неизвестных: T_{lim1} , T_{lim2} , a_1 , b_1 , b_2 , r_{lim} . Поэтому для практического применения приведенного выше метода расчета концентрационных пределов достаточно из эксперимента определить температуры $T_{b,\min 1}$, $T_{b,\min 2}$ в 3–4 точках, две из них, T_{lim1} и T_{lim2} , определяются при $r_{in2} = 0$. Одно измерение должно проводиться при $r_{in2} = r_{lim}$. Это позволяет определить значения r_{lim} , a_1 и одну связь между коэффициентами b_1 и b_2 . Эта связь эквивалентна уравнению (29). Остается неизвестным один из коэффициентов b_1 , b_2 . Еще одно экспериментальное измерение во внутренней точке интервала $[0; r_{lim}]$ и на верхнем пределе горения ($r_1 = r_{1h}$) позволяет найти оставшийся коэффициент b_1 (или b_2). После этого во всех внутренних точках интервала $[0; r_{lim}]$ концентрационные пределы можно рассчитать.

Результаты расчета чувствительны к изменениям температур $T_{b,\min 1}$, $T_{b,\min 2}$, поэтому их измерение (и определение в них коэффициентов) должно проводиться с высокой точностью, с относительной ошибкой не больше $2 \div 3\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zabetakis M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors // Bureau of Mines, Bull. 627. — Washington, U. S., 1965.

2. Lewis B., von Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. — 3rd ed. — New York: Acad. Press, 1987.
3. Sanshez A. L., Williams F. A. Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen (Review) // Prog. in Energy and Combust. Sci. — 2014. — V. 41. — P. 1–55.
4. Pfahe U. J., Ross M. C., Shepperd J. E., Pasamehetoglu K. O., Unal C. Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H_2 — CH_4 — NH_3 — N_2O — O_2 — N_2 mixtures // Combust. Flame. — 2000. — V. 123, iss. 1-2. — P. 140–158.
5. Li Qiao, Werner J. A. Dahm, Gerard M. F., Elane S. O. Burning velocities and flammability limits of premixed methane/air/diluents flames in microgravity // 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 7–10 January 2008, Reno, Nevada. — P. 1–9.
6. Азатян В. В., Шебеко Ю. Н., Болодьян И. А., Навценя В. Ю. Влияние разбавителей различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 96–102.
7. Азатян В. В., Болодьян И. А., Навценя В. Ю., Шебеко Ю. Н. Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени // Журн. физ. химии. — 2002. — Т. 76, № 5. — С. 775–784.
8. Азатян В. В., Болодьян И. А., Копылов С. Н., Рубцов Н. М., Шебеко Ю. Н. Кинетические режимы развившегося цепного горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 3. — С. 127–137.
9. Aung T. T., Kadowaki S. The effects of unburned-gas temperature and heat loss on the diffusive-thermal instability of premixed flames // J. Therm. Sci. Technol. — 2013. — V. 8, N 1. — P. 323–335.
10. Kadowaki S., Yahata M., Kobayashi H. Effects of the unburned-gas temperature and Lewis number on the intrinsic instability of high-temperature premixed flames // J. Therm. Sci. Technol. — 2011. — V. 6, N 3. — P. 376–390.
11. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
12. Williams F. A. Combustion Theory. — 2nd ed. — San Francisco: The Benjamin/Cummings Publ. Co., Inc., 1985.
13. Zik O., Moses E. Fingering instability in combustion: An extended view // Phys. Rev. E. — 1999. — V. 60, N 1. — P. 518–531.
14. Kaiser C., Liu J.-B., Ronney P. D. Diffusive-thermal instability of counter flow flames at low Lewis number // 38th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 10–13 January 2000, Reno, Nevada. — AIAA 2000-0576.
15. Hu E., Fu J., Pan L., Jiang X., Huang Z., Zhang Y. Experimental and numerical study on the effect of composition on laminar burning velocities of $H_2/CO/N_2/CO_2$ /air mixtures // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2012. — V. 37. — P. 18509–18519.
16. Spalding D. B. Combustion and Mass Transfer. — Oxford, New York: Pergamon Press, 1979.
17. Сабденов К. О., Ерзада М. Механизм возникновения отрицательного эрозионного эффекта // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 22–33.
18. Сабденов К. О. К выяснению природы концентрационного предела горения // Изв. Том. политехн. ун-та. — 2007. — № 4. — С. 41–40.
19. Сабденов К. О., Байгасов Т. М. Тепловая природа концентрационных пределов горения // Инж.-физ. журн. — 2015. — Т. 88, № 3. — С. 716–721.
20. Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits // Process Saf. Prog. — 2004. — V. 23, iss. 1. — P. 47–55.
21. Лопанов А. Н., Фанина Е. А. Моделирование процессов распространения пламени в адиабатических условиях // Технологии техноферной безопасности (<http://ipb.mos.ru.ttb>). — 2013. — Вып. № 1 (47). — С. 1–4.
22. Семенов Н. Н. Цепные реакции. — 2-е изд. — М.: Наука, 1986.
23. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — 4-е изд. — М.: Высш. шк., 1984.
24. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. К теории теплодиффузионной неустойчивости ламинарного пламени // ПМТФ. — 1962. — Т. 17, № 3. — С. 21–26.
25. Алдушин А. П., Каспарян С. Г. О теплодиффузионной неустойчивости фронта горения // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 244, № 1. — С. 67–70.
26. Сабденов К. О. О диффузионно-тепловой неустойчивости ламинарного пламени // Инж.-физ. журн. — 2002. — Т. 75, № 4. — С. 73–79.
27. Kondo Sh., Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K., Sekiya A. A study on flammability limits of fuel mixtures // J. Hazard. Mater. — 2008. — V. 155, iss. 3. — P. 440–448.
28. Kondo Sh., Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K., Sekiya A. Flammability limits of five selected compounds each mixed with HFC-125 // Fire Saf. J. — 2009. — V. 44, iss. 2. — P. 192–197.
29. Шрагер Э. Р., Васенин И. М., Сабденов К. О. Сравнительный анализ результатов решения задачи о диффузионно-тепловой неустой-

- чивости пламени // Изв. Том. политехн. ун-та. — 2005. — Т. 308, № 6. — С. 28–33.
30. **Кудинов В. А.** Техническая термодинамика. — М.: Высш. шк., 2000.
31. **Калиткин Н. Н.** Численные методы. — М.: Наука, 1978.
32. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов. — 2-е изд. — М.: Наука, 1972.
33. **Справочник химика** / под ред. Б. П. Никольского. — М.; Л.: Химия, 1982.
34. **Baker W. E., Cox P. A., Westine P. S., Kulesz J. J., Strehlow R. A.** Explosion Hazards and Evaluation. — Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Scient. Publ. Co., 1983.
35. **Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П.** Горение и свойства горючих веществ. — М.: Химия, 1981.

*Поступила в редакцию 3/IX 2015 г.,
в окончательном варианте — 17/II 2016 г.*
